

13525

PCT/EP 00/08162

BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



10/070015

REC'D 18 SEP 2000

WIPO PCT

EP00108162

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 41 823.3

Anmeldetag: 02. September 1999

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Flammwidrige Polycarbonat-Blends

IPC: C 08 L, C 08 K, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 29. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Nietiedt

5 In US-P 5 061 745 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer und Monophosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Zur Herstellung dünnwandiger Gehäuseteile ist das Niveau der Spannungsrißbeständigkeit dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat-Blends mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Spannungsrißstabilität, Verarbeitbarkeit und Fließfähigkeit. Dieses Eigenschaftsspektrum wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern, Printern, Kopierern usw. gefordert.

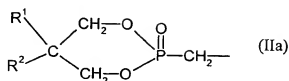
15 Es wurde nun gefunden, daß Blends auf Basis Polycarbonat und Pfropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke, die Phosphonatamine enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher Blends enthaltend Polycarbonat und/oder Polyesterarbonat, mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuk als Pfropfgrundlage, und 0,1 bis 30 Gew.-Teile (bezogen auf die Gesamtmischung) Phosphonatamin der Formel (I)

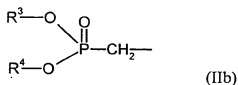
25
$$A_{3-y}N-B_y \quad (I),$$

in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



oder (IIb)



5

steht,

10

R¹ und R² unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, stehen,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₁₀-Aryl stehen oder

15

R³ und R⁴ zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C₃-C₁₀-Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

20

B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C₂-C₈-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₁₀-Aryl steht.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise thermoplastische Formmassen (Blends) enthaltend

25

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat

B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines kautschukelastischen Pfropfpolymerisats, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuken als Pfropfgrundlage,

C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-Teile Phosphonatamin der Formel (I)



in welcher

A, B und y die oben angegebene Bedeutung haben, und

E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

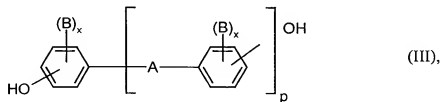
wobei die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten 100 ergibt.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

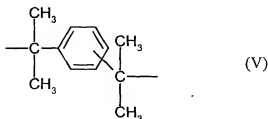
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (III)



wobei

- A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

5 oder ein Rest der Formel (IV) oder (V)



10

- B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

- x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15

- p 1 oder 0 sind, und

R⁷ und R⁸ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20

- X¹ Kohlenstoff und

- m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

15

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

20

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

30

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

5

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

10

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

15

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan.

20

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

25

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

30

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

5 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

10 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

15 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

20 Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

25 setzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol,

30 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-

hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere kautschukelastische Pffropfpolymerisate ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken als Pffropfundlage.

Die Komponente B umfaßt vorzugsweise ein oder mehrere Pffropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf

5 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20, insbesondere 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pffropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken.

Die Pffropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

10 Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

15 B.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20 B.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 40 bis 20 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25 Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Erfindungsgemäß geeignete Silikonkautschuke B.2 bestehen überwiegend aus Struktureinheiten



5 wobei

R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sein können, und C_1 - C_6 -Alkyl oder Cycloalkyl oder C_6 - C_{12} -Aryl bedeuten.

10 Bevorzugte Silikonkautschuke B.2 sind teilchenförmig mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 0,09 bis 1 μm , vorzugsweise 0,09 bis 0,4 μm und einem Gelgehalt von mehr als 70 Gew.-%, insbesondere 73 bis 98 Gew.-% und sind erhältlich aus

- 15
- 1) Dihalogenorganosilanen
 - 2) 0 bis 10 Mol.-%, bezogen auf 1), Trihalogensilanen und
 - 3) 0 bis 3 Mol.-%, bezogen auf 1), Tetrahalogensilanen und
 - 4) 0 bis 0,5 Mol.-%, bezogen auf 1), Halogentriorganosilanen,

20 wobei die organischen Reste in den Verbindungen 1), 2), 4)

α) C_1 - C_6 -Alkyl oder Cyclohexyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,

β) C_6 - C_{12} -Aryl, vorzugsweise Phenyl,

25

γ) C_1 - C_6 -Alkenyl, vorzugsweise Vinyl oder Allyl,

δ) Mercapto- C_1 - C_6 -alkyl, vorzugsweise Mercaptopropyl

sind, mit der Maßgabe, daß die Summe ($\gamma + \delta$) 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf alle organischen Reste der Verbindungen 1), 2) und 4) ist, und das Molverhältnis $\gamma:\delta = 3:1$ bis $1:3$, vorzugsweise $2:1$ bis $1:2$.

5

Bevorzugte Silikonkautschuke B.2 enthalten als organische Reste mindestens 80 Mol-% Methylgruppen. Endgruppe ist im allgemeinen eine Diorganyl-hydroxyl-siloxy-Einheit, vorzugsweise eine Dimethylhydroxysiloxy-Einheit.

10

Für die Herstellung der Silikonkautschuke B.2 bevorzugte Silane 1) bis 4) enthalten als Halogensubstituenten Chlor.

15

"Erhältlich" bedeutet, daß der Silikonkautschuk B.2 nicht unbedingt aus den Halogenverbindungen 1) bis 4) hergestellt werden muß. Es sollen auch Silikonkautschuke B.2 gleicher Struktur, die aus Silanen mit anderen hydrolysierbaren Gruppen, wie z.B. C_1-C_6 -Alkoxygruppen, oder aus cyclischen Suloxanoligomeren hergestellt worden sind, umfaßt werden.

20

Als eine besonders bevorzugte Komponente B.2 werden Silikonpfropfkautschuke genannt. Diese können beispielsweise nach einem dreistufigen Verfahren hergestellt werden.

25

In der ersten Stufe werden Monomere wie Dimethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan oder Dichlorsilane mit anderen Substituenten zu den durch Destillation einfach zu reinigenden cyclischen Oligomeren (Octamethylcyclotetrasiloxan oder Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxan) umgesetzt (vgl. Chemie in unserer Zeit 4 (1987), 121-127).

30

In der zweiten Stufe werden aus diesen cyclischen Oligomeren unter Zugabe von Mercaptopropylmethylmethoxysilan durch ringöffnende kationische Polymerisation die vernetzten Silikonkautschuke erhalten.

In der dritten Stufe werden die erhaltenen Silikonkautschuke, die über pfropfaktive Vinyl- und Mercaptogruppen verfügen, mit Vinylmonomeren (oder Gemischen) radikalisch pfropfpolymerisiert.

5

Vorzugsweise werden in der zweiten Stufe Mischungen aus cyclischen Siloxan-oligomeren wie Octamethylcyclotetrasiloxan und Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan in Emulsion ringöffnend kationisch polymerisiert. Die Silikonkautschuke fallen teilchenförmig als Emulsion an.

10

Besonders bevorzugt arbeitet man gemäß GB-PS 1 024 014, mit Alkylbenzolsulfonsäuren, die sowohl katalytisch als auch als Emulgator wirksam sind. Nach der Polymerisation wird die Säure neutralisiert. Anstelle von Alkylbenzolsulfonsäuren können auch n-Alkylsulfonsäuren eingesetzt werden. Es ist auch möglich, neben der Sulfonsäure auch zusätzlich Co-Emulgatoren einzusetzen.

15

Co-Emulgatoren können nichtionisch oder anionisch sein. Als anionische Co-Emulgatoren kommen insbesondere Salze der n-Alkyl- oder Alkylbenzolsulfonsäuren in Frage. Nichtionische Co-Emulgatoren sind Polyoxyethylenderivate von Fettalkoholen und Fettsäuren. Beispiele sind POE (3)-Laurylalkohol, POE (20)-Oleylalkohol, POE (7)-Nonylalkohol oder POE (10)-Stearat. (Die Schreibweise POE (Zahl).....alkohol bedeutet, daß an ein Molekülalkohol soviele Einheiten Ethylenoxid addiert worden sind, wie der Zahl entsprechen. POE steht für Polyethylenoxid. Die Zahl ist ein Mittelwert.)

20

25

Die vernetzungs- und pfropfaktiven Gruppen (Vinyl- und Mercaptogruppen, vgl. organische Reste γ und δ) können in den Silikonkautschuk durch Verwendung entsprechender Siloxanoligomere eingefügt werden. Solche sind z.B. Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan, oder γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysiloxan oder dessen Hydrolysat.

30

Sie werden dem Hauptoligomer, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan, in der zweiten Stufe in den gewünschten Mengen beigelegt.

5 Analog kann auch der Einbau längerkettiger Alkylreste, wie z.B. Ethyl, Propyl oder dgl. bzw. der Einbau von Phenylgruppen erreicht werden.

10 Eine ausreichende Vernetzung des Silikonkautschuks kann schon erreicht werden, wenn die Reste γ und δ bei der Emulsionspolymerisation miteinander reagieren, so daß die Zugabe eines externen Vernetzers entbehrlich sein kann. Jedoch kann ein vernetzendes Silan bei der zweiten Reaktionsstufe zugefügt werden, um den Vernetzungsgrad des Silikonkautschuks zu erhöhen.

15 Verzweigungen und Vernetzungen können durch Zugabe von z.B. Tetraethoxysilan oder eines Silans der Formel



wobei

20 X eine hydrolysierbare Gruppe, insbesondere ein Alkoxy- oder Halogenrest, und

γ^1 ein organischer Rest ist,

erzielt werden.

25

Bevorzugte Silane $\gamma^1\text{-SiX}_3$ sind Methyltrimethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan.

Der Gelgehalt wird bei 25°C in Aceton bestimmt (vgl. DE-AS 2 521 288, SP. 6, Z. 17 bis 37). Er beträgt bei den erfindungsgemäßen Silikonkautschuken mindestens 30 70 %, vorzugsweise 73 bis 98 Gew.-%.

Gepfropfte Silikonkautschuke B können durch radikalische Pffropfpolymerisation, beispielsweise analog DE-PS 2 421 288, hergestellt werden.

5 Zur Herstellung des gepfropften Silikonkautschuks in der dritten Stufe können die Pffropfmonomeren in Anwesenheit des Silikonkautschuks radikalisch pffropfpolymerisiert werden, insbesondere bei 40 bis 90°C. Die Pffropfpolymerisation kann in Suspension, Dispersion oder Emulsion durchgeführt werden. Bevorzugt ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Emulsionspolymerisation. Diese Pffropfpolymerisation wird mit Radikalinitiatoren durchgeführt (z.B. Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden, Persulfaten, Perphosphaten) und gegebenenfalls unter
10 Einsatz von anionischen Emulgatoren, z.B. Carboxoniumsalzen, Sulfonsäuresalzen oder organischen Sulfaten. Dabei bilden sich Pffropfpolymerisate mit hohen Pffropfausbeuten, d.h. ein großer Anteil des Polymerisates der Pffropfmonomeren wird an den Silikonkautschuk chemisch gebunden. Der Silikonkautschuk besitzt pffropfaktive
15 Reste, so daß besondere Maßnahmen für starke Pffropfung überflüssig sind.

Die gepfropften Silikonkautschuke können durch Pffropfpolymerisation von 5 bis 95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teilen eines Vinylmonomeren oder eines Vinylmonomerengemisches auf 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teile Silikonkautschuk hergestellt werden.
20

Ein besonders bevorzugtes Vinylmonomeres ist Styrol oder Methylmethacrylat. Geeignete Vinylmonomermischungen bestehen aus 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol (oder anderen Alkyl- oder Halogen-kernsubstituierten Styrolen) oder
25 Methylmethacrylat einerseits und aus 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure-C₁-C₁₈-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₁₆-alkylester, Maleinsäureanhydrid oder substituierten Maleinimiden andererseits. Als weitere Vinylmonomere können zusätzlich in kleineren Mengen Acrylsäureester von primären oder sekundären aliphatischen C₂-C₁₀-Alkoholen, vorzugsweise n-Butylacrylat oder
30 Acryl- oder Methylacrylsäureester des tert.-Butanols, vorzugsweise t-Butylacrylat, anwesend sein. Ein besonders bevorzugtes Monomerengemisch ist 30 bis

40 Gew.-Teile α -Methylstyrol, 52 bis 62 Gew.-Teile Methylmethacrylat und 4 bis 14 Gew.-Teile Acrylnitril.

5 Die so gefropften Silikonkautschuke können in bekannter Weise aufgearbeitet werden, z.B. durch Koagulation der Latices mit Elektrolyten (Salzen, Säuren oder Gemischen davon) und anschließende Reinigung und Trocknung.

10 Bei der Herstellung der gefropften Silikonkautschuke bilden sich im allgemeinen neben dem eigentlichen Pffropfcopolymerisat in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die Pffropfhülle bildenden Pffropfmonomeren. Hier ist gefropfter Silikonkautschuk das durch Polymerisation der Pffropfmonomeren in Gegenwart des Silikonkautschuks erhaltene Produkt, genau genommen also im allgemeinen ein Gemisch aus Pffropfcopolymerisat und freiem (Co-)Polymerisat der Pffropfmonomeren bezeichnet.

15

Pffropfpolymerisate auf Acrylatbasis sind vorzugsweise aus

- 20 (a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Pffropfpolymerisat, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pffropfgrundlage und
- (b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Pffropfpolymerisat mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren (vgl. B.1) als Pffropfmonomere.

25 Die Acrylatkautschuke (a) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-

30 C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylsocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Kautschukgrundlage.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Kautschukgrundlage zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Die Polymerisate auf Acrylatbasis sind allgemein bekannt, lassen sich nach bekannter Verfahren herstellen (z.B. EP-A 244 857) bzw. sind käufliche Produkte.

5 Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

10 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

15 Als EP(D)M-Pfpfgrundlage wird mindestens ein Ethylen und Propylen enthaltendes Copolymerisat oder Terpolymerisat mit einer nur geringen Anzahl von Doppelbindungen eingesetzt (vgl. EP-A 163 411, EP-A 244 857).

20 Als EP(D)M-Kautschuke werden solche verwendet, die eine Glastemperatur im Bereich von -60 bis -40°C aufweisen. Die Kautschuke haben nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen, d.h. weniger als 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome, insbesondere 3 bis 10 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome. Beispiele für solche Kautschuke sind aus Ethylen-Propylen bestehende Copolymerisate, sowie Ethylen-Propylen-Terpolymerisate. Letztere werden durch Polymerisation von mindestens 30 Gew.-% Ethylen, mindestens 30 Gew.-% Propylen und 0,5 bis 15 Gew.-% einer nichtkonjugierten diolefinischen Komponente hergestellt. Als Terkomponente
25 werden in der Regel Diolefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, wie 5-Ethylidenbornen, Dicyclopentadien, 2,2,1-Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien angewendet. Ferner sind geeignet Polyalkylenamere wie Polypentenamer, Polyoctenamer, Polydodecanamer oder Gemische dieser Stoffe. Ferner kommen auch teilhydrierte Polybutadienkautschuke in Betracht, bei denen mindestens 70 % Restdoppelbindungen hydriert sind. Von den vorstehend genannten Kautschuken werden
30 insbesondere die Ethylen-Propylen-Copolymerisate sowie die Ethylen-Propylen-Ter-

polymerisate (EPDM-Kautschuke) angewendet. In der Regel haben EPDM-Kautschuke eine Mooney-Viskosität ML_{1-4} (100°C) von 25 bis 120. Sie sind im Handel erhältlich.

- 5 Die Herstellung des Pfpfropolymerisats auf EP(D)M-Basis kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Vorzugsweise wird eine Lösung des EP(D)M-Elastomeren (Kautschuks) in dem Monomergemisch und (gegebenenfalls) indifferenten Lösungsmitteln hergestellt und durch Radikalstarter, wie Azoverbindungen oder Peroxide bei höheren Temperaturen die Pfpfreaktion durchgeführt. Beispielhaft
10 seien die Verfahren der DE-AS 23 02 014 und DE-OS 25 33 991 genannt. Es ist auch möglich wie US-PS 4 202 948 beschrieben in Suspension zu arbeiten.

Komponente C

- 15 Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile),
20 (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 25 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

- 30 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat)

und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

- 5 Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

- 10 Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

- 15 (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C.1 bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

- 20 Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

- 25 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

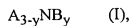
Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

- 5 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

- 10 Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D

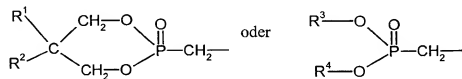
- 15 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flamschutzmittel wenigstens eine Phosphonataminverbindung der Formel (I)



in welcher

20

A für



steht,

wobei

- 25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sowie B und y die oben angegebene Bedeutung haben.

B steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch

C₁-C₄-Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

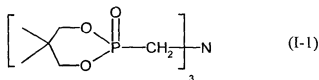
Alkyl in R¹, R², R³ und R⁴ steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert. Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Substituiertes Alkyl in R¹, R², R³ und R⁴ steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec. oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

R³ und R⁴ bilden zusammen mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

C₆-C₁₀-Aryl steht in R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2''-trioxid der Formel (I-1)



(Versuchsprodukt XPM 1000 Fa. Solutia Inc., St. Louis, USA)

1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxide; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-di-

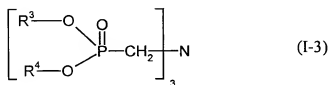
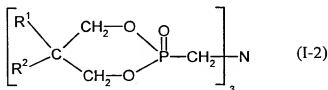
- 5 methyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

10

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (I-2) oder I-3)

15



wobei

20

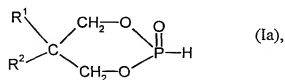
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-2), (I-1). Besonders bevorzugt sind auch die oben genannten Einzelverbindungen.

25

Die Verbindungen der Formel (I) können nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

- 5 a) PCl_3 wird zu einer Mischung von 1,3-Diol-Derivaten, Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von $10-60^\circ\text{C}$ zugegeben. Man erhält dabei ein 5,5-disubstituiertes 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid der Formel (Ia)



10

wobei R_1 und R_2 die oben genannte Bedeutung haben,

- b) nach Reinigung wird das 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-oxid in Paraformaldehyd mit einem Amin $\text{B}_y\text{NH}_{3-y}$, wobei B und y die oben genannte
15 Bedeutung haben, zur Reaktion gebracht,
- c) nach erneuter Reinigung und Trocknung wird das Phosphonatamin der Formel (I) erhalten.

20

Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsverfahrens kann aus US-Patentschrift 5 844 028 entnommen werden.

Komponente E

- 25 Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die

fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³. Bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pfpfopolymerisate eingesetzt.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen sind die fluorierten Polyolefine E:

E.1) als koagulierte Mischung mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei das fluorierte Polyolefin E bzw. Polyolefingenisch als Emulsion mit

mindestens einer Emulsion der Komponenten A bis C gemischt und anschließend koaguliert wird oder

- 5 E.2) als Präcompound mit mindestens einer der Komponenten A bis C, wobei die fluorierten Polyolefine E als Pulver mit einem Pulver oder einem Granulat mindestens einer der Komponenten A bis C vermischt und in der Schmelze, im allgemeinen bei Temperaturen von 208°C bis 330°C in den üblichen Aggregaten wie Innenknetter, Extruder oder Doppelwellenschnecken, compoundingiert wird.

10

Bevorzugte Zubereitungen für die fluorierten Polyolefine E sind koagulierte Mischungen mit einem Pfpfropolymerisat B oder einem Vinyl(co)polymerisat C.

15

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

20

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus Pfpfropolymerisat und Komponente E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfpfropolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetraäthylenpolymerisates E vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

25

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente A, B und C enthält nicht den Anteil des Pfpfropolymerisats, Vinyl(co)polymerisat bzw. Polycarbonat für die koagulierte Mischung gemäß E.1) und E.2).

30

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfpfropolymerisat B bzw. (Co)polymerisat zum fluorierten Polyolefin E bei 95:5 bis 60:40, vorzugsweise 90:10 bis 50:50. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise

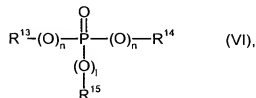
koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flamm-
schutzmittel organische Phosphorverbindungen wie Triphenylphosphat oder m-Phenyl-bis-
(diphenylphosphat), organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether,
Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid,
Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische
Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie
Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid,
Molybdioxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummeta-
borat, Talk, Silikat, Siliciumoxid und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Weiterhin sind als Flammschutzmittel Phosphorverbindungen der Formel (VI) geeignet,



in der

- 5 R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes C_6 - C_{30} -Aryl, und

"n" und "l" unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

- 10 Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Seiten 301 ff, 1979 und EP-A 345 522). Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356 beschrieben.

- 15 Gegebenenfalls halogenierte C_1 - C_8 -Alkylreste gemäß (VI) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chlor-ethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

- 20 Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C_5 -oder C_6 -Cycloalkyle gemäß (VI) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte C_5 - oder C_6 -Cycloalkyle, also z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl und vollchloriertes Cyclohexyl.

- 25 Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte und/oder aralkylierte C_6 - C_{30} -Arylreste gemäß (VI) sind gegebenenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphenyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl, Pentabromphenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

- 30 Bevorzugt stehen R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl oder Naphthyl. Besonders bevorzugt stehen

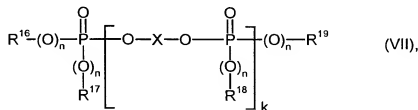
R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Phenyl.

Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen gemäß Formel (VI) sind z.B.
 5 Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phosphat, Triphenylphosphinoxid, Methanphosphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäuredipentylester und Phenylphosphonsäurediethylester.

10

Geeignete Flammenschutzmittel sind auch dimere und oligomere Phosphate, wie beispielsweise in der EP-A-0 363 608 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Flammenschutzmittel Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) enthalten,
 15



20

In der Formel stehen R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹, unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl.

25

Bevorzugt stehen R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl. Die aromatischen Gruppen R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

5 X in der Formel (VII) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen der Formel (III) ab. Besonders bevorzugt sind Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierte oder bromierte Derivaten.

n in der Formel (VII) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

10 k steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Einsetzbar sind auch Mischungen aus 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (VI) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von oligomeren Phosphorverbindungen wie in EP-A-363 608 beschrieben sowie Phosphorverbindungen gemäß Formel (VII) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

20 Monophosphorverbindungen der Formel (VI) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

25 Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (VII) weisen durchschnittliche k-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

Die genannten Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-363 608, EP-A-640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Blends eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und ihrer guten mechanischen Eigenschaften zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit.

Die Blends der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschi-

nen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

- 5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Bends beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden:

- 10 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, wärmeisolierte Transportbehälter, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für
15 Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Blends zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

10

B.1 Silikonpfropfkautschuk

1. Herstellung der Silikonkautschuk-Emulsion

- 15 38,4 Gew.-Teile Octamethylcyclotetrasiloxan, 1,2 Gew.-Teile Tetramethyl-
tetravinylcyclotetrasiloxan und 1 Gew.-Teil Mercaptopropylmethyldimeth-
oxysilan werden miteinander verrührt. 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfon-
säure werden zugefügt, anschließend 58,4 Gew.-Teile Wasser innerhalb einer
Stunde zugegeben. Dabei wird intensiv gerührt. Die Voremulsion wird mit
20 Hilfe einer Hochdruckemulguiermaschine zweimal bei 200 bar homogenisiert.
Man gibt weitere 0,5 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäure hinzu. Die
Emulsion wird 2 Stunden bei 85°C und anschließend 36 Stunden bei 20°C
gerührt. Neutralisiert wird mit Hilfe von 5n-NaOH. Es resultiert eine stabile
Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 36 Gew.-%. Das Polymer besitzt
25 einen Gelgehalt von 82 Gew.-%, gemessen in Toluol; der mittlere Teilchen-
durchmesser d_{50} beträgt 300 nm.

2. Herstellung des gepfropften Silikonkautschuks

In einem Reaktor werden vorgelegt:

- 5 2107 Gew.-Teile Latex gemäß 1) und
 1073 Gew.-Teile Wasser.

10 Nach Initiierung mit einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat
 in 195 Gew.-Teilen Wasser bei 65°C werden jeweils folgende Lösungen zur
 Herstellung des Pfpfropfkautschuks innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig
 eingespeist:

- Lösung 1: 540 Gew.-Teile Styrol und
 210 Gew.-Teile Acrylnitril;

- 15 Lösung 2: 375 Gew.-Teile Wasser und
 15 Gew.-Teile Natriumsalz von C₁₄-C₁₈-Alkylsulfonsäuren.

20 Anschließend wird jeweils innerhalb von 6 Stunden bei 65°C auspolymeri-
 siert. Es resultiert ein Latex mit einem Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-%.

 Nach Koagulation mit einer wäßrigen Magnesiumchlorid/Essigsäurelösung,
 Filtration und Trocknung im Vakuum werden die Pfpfropfpolymerisate in Form
 weißer Pulver erhalten.

25 B.2 Acrylatpfropfkautschuk

 Pfpfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisates aus Styrol und
 Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen ver-
 netzten Polyacrylatkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$)
30 hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

B.3 EPDM-Pfropfkautschuk

Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 50 Gew.-Teile vernetzten EPDM-Kautschuk der Fa. Uniroyal Chemical Company, Handelsname Royaltuf 372 P20.

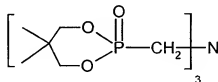
B.4 Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,40 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Phosphonatamin der Formel



(XPM 1000 Entwicklungsprodukt Fa. Solutia Inc., St. Louis, Mo.)

Komponente E

Batch SAN/Teflon im Gewichtsverhältnis 1:1; Blendex 446, General Electric, N.Y., USA.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

5

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

10

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm, Verarbeitungstemperatur 260°C, untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

15

Die MVR-Messung (240/5) [cm³/10 min] erfolgt nach ISO 1133.

Die Messung der Viskosität erfolgt nach DIN 54 811.

20

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch eine günstige Eigenschaftskombination aus Flammenschutz und mechanischen Eigenschaften aus. Überraschenderweise werden durch die gegenüber dem Stand der Technik (Dienkautschuk) geänderten Kautschukgrundlagen Kerbschlagzähigkeit und ESC-Verhalten, das ein Maß für die Chemikalienbeständigkeit ist, entscheidend verbessert. In der Spannungsrißbeständigkeit widerstehen die erfindungsgemäßen Formmassen einem Bruch wesentlich länger, was für kritische Anwendungen (Teile mit komplizierten Geometrien) wichtig ist.

25

Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

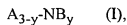
| Beispiele | 1 | 2 | 3 | 4 Vergleich |
|--|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| Komponenten (Gew.-Teile) | | | | |
| A | 69,60 | 67,60 | 67,60 | 67,60 |
| B.1 | 10,50 | - | - | - |
| B.2 | - | 10,50 | - | - |
| B.3 | - | - | 10,50 | - |
| B.4 | - | - | - | 10,50 |
| C | 8,80 | 8,80 | 8,80 | 8,80 |
| D | 11,90 | 11,90 | 11,90 | 11,90 |
| E | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Entformungsmittel | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Eigenschaften | | | | |
| Vicat B120 (ISO 306) (°C) | 116 | 116 | 116 | 116 |
| ESC-Verhalten | | | | |
| Bruch bei ϵ_x (%) | AL* 2,4 (10 min) | 2,4 (5 min) | 2,4 (5 min) | 2,0 (5 min) |
| UL 94V 3,2 mm | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| MVR [cm ³ /10 min] | 12,8 | 25,0 | 15,0 | 12,2 |
| Viskositätsfunktion 260°C/1500s ⁻¹ | 116,7 | 94,1 | 90,3 | 117,4 |

*AL = angelöst

Patentansprüche

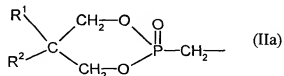
1. Blends enthaltend

- 5 A) Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
- B) mindestens ein kautschukelastisches Pffropfpolymerisat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuk als Pffropfgrundlage,
- 10 C) gegebenenfalls mindestens ein thermoplastisches Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyl(co)polymerisaten und Polyalkylenterephthalaten und
- 15 D) 0,1 bis 30 Gew.-Teile (bezogen auf die Gesamtmischung) Phosphonatamin der allgemeinen Formel (I)

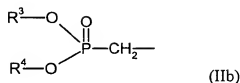


20 in welcher

A für einen Rest der Formel (IIa)



25 oder (IIb)



steht,

5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, stehen,

10 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl stehen oder

15 R^3 und R^4 zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkylen stehen,

y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

20 B unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl steht.

2. Blends gemäß Anspruch 1, enthaltend
- 40 - 99 Gew.-Teile Komponente A,
- 0,5 - 60 Gew.-Teile Komponente B,
- 25 0 - 45 Gew.-Teile Komponente C,
- 0,1 - 25 Gew.-Teile Komponente D, und
- 0 - 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

3. Blends gemäß Anspruch 1 bis 2, enthaltend 2 bis 20 Gew.-Teile D.
4. Blends gemäß Anspruch 1 bis 3, wobei Komponente B) ausgewählt ist aus einem oder mehreren Pfropfpolymerisaten von
- 5
- B.1 5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren auf
- B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $<10^{\circ}\text{C}$ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 10 Silikon-, Acrylat- und EP(D)M-Kautschuken.
5. Blends gemäß Anspruch 4, wobei Vinylmonomere B.1 ausgewählt sind aus:
- B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten
- 15 Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und
- B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.
- 20 6. Blends gemäß Anspruch 5, wobei
- B.1.1 ausgewählt ist aus Styrol, α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat oder Mischungen hieraus und
- 25 B.1.2 ausgewählt ist aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid oder Methylmethacrylat oder Mischungen hieraus.
7. Blends gemäß Anspruch 1 bis 6, wobei Komponente C.1 Vinyl(co)polymerisate von mindestens einem Monomer aus der Gruppe der Vinylaromaten,
- 30 Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate ungesättigter Carbonsäuren sind.

8. Blends nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend Phosphonatamine ausgewählt aus der Gruppe 5,5,5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinanmethan)amino-2,2',2''-trioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)-methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P,2-dioxid.
9. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.
10. Blends gemäß der vorhergehenden Ansprüche enthaltend ein Flammenschutzmittel, welches verschieden von Komponente D ist.
11. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Komponenten A bis E und gegebenenfalls Additive vermischt und schmelzcompoundiert.

12. Verwendung der Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern.
13. ⁵ Formkörper bzw. Formteile, erhältlich aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 11.
- 5
14. Gehäuseteile gemäß Anspruch 13.

Flammwidrige Formmassen enthaltend Polycarbonat und Ppropfpolymerisate

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonataminen ausgerüstete Formmassen auf Basis Polycarbonat und Ppropfpolymerisaten ausgewählt aus der Gruppe der Silikon-, EP(D)M- und Acrylatkautschuke als Ppropfgrundlage, die einen ausgezeichneten Flammschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften wie Spannungsrißbeständigkeit oder Fließfähigkeit bzw. Verarbeitbarkeit aufweisen.

